

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Biotehnologija

Marta Acman

6986/BT

PORIJEKLO DUŠIKA I FOSFORA U RIJEKAMA
CRNOMORSKOG SLIVA U REPUBLICI HRVATSKOJ

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Tehnologija vode

Mentor: Prof. dr. sc. Marin Matošić

Zagreb, 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski studij Biotehnologija

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo

Laboratorij za tehnologiju vode

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Biotehnologija

Porijeklo dušika i fosfora u rijekama crnomorskog sliva u Republici Hrvatskoj

Marta Acman, 0058206029

Sažetak: Velike koncentracije dušika i fosfora uzrokuju eutrofikaciju voda. Eutrofikacija je razlog smanjenja bioraznolikosti Crnog mora te njegovog proglašenja osjetljivim područjem što je rezultiralo promjenom pravilnika koji regulira pročišćavanje otpadnih voda. U ovom radu su izračunate teorijske mase dušika i fosfora koje gradovi u Republici Hrvatskoj godišnje ispuste u rijeke crnomorskog sliva te su uspoređene s masenim protocima dušika i fosfora dobivenim iz stvarnih mjerenja. Iz dobivenih rezultata je vidljivo da je masa dušika i fosfora koju gradovi u Republici Hrvatskoj ispuste u rijeke crnomorskog sliva relativno mala s obzirom na njihove masene protoke u rijekama. Time je utvrđeno da su za većinu dušika i fosfora odgovorni drugi izvori onečišćenja.

Ključne riječi: dušik, fosfor, otpadne vode, rijeke, stupanj pročišćavanja

Rad sadrži: 26 stranica, 3 slike, 14 tablica, 11 literaturnih navoda, 0 priloga

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Prof. dr. sc. Marin Matošić

Pomoć pri izradi:

Datum obrane: 19.09.2018.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

University undergraduate study of Biotechnology

Department of food technology engineering

Laboratory for water technology

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Biotechnology

The origin of nitrogen and phosphorus in the rivers of the Black Sea basin in Republic of Croatia

Marta Acman, 0058206029

Abstract: High nitrogen and phosphorus concentrations are responsible for eutrophication of waters. Eutrophication is the main cause of biodiversity decrease in the Black Sea. Consequently, the Black Sea has been designated a sensitive area status which resulted in changing policies regulating the wastewater treatments. In this study, theoretical masses of nitrogen and phosphorus annually released into the rivers of the Black Sea basin were determined for cities of the Republic of Croatia. Theoretical masses were then compared to the actual mass flows found in rivers. The results indicate the cities release relatively small amounts of nitrogen and phosphorus. Therefore, other sources of pollution need to be assessed.

Key words: degree of purification, rivers, nitrogen, phosphorus, wastewaters

Thesis contains: 26 pages, 3 figures, 14 tables, 11 references, 0 supplements

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Prof. dr. sc. Marin Matošić

Technical support and assistance:

Defence date: 19.09.2018.

Tablica sadržaja

1. Uvod.....	1
2. Teorijski dio.....	2
2.1 Crnomorski sliv.....	2
2.2 Eutrofikacija i Crno more	2
2.3 Nove zakonske regulative	3
2.4 Uređaji za pročišćavanje otpadnih voda	4
2.5 Biološka obrada otpadnih voda	6
3. Materijali i metode	8
3.1 Prikupljeni podatci	8
3.2 Mjerne postaje	8
3.3 Izračun masenog protoka dušika i fosfora u rijekama	9
3.4 Izračun mase dušika i fosfora koju ispuštaju gradovi	9
4. Rezultati i rasprava	12
4.1 Gradovi RH koji ispuštaju svoje otpadne vode u rijeku Kupu.....	12
4.2 Gradovi RH koji ispuštaju svoje otpadne vode u rijeku Savu	13
4.3 Gradovi RH koji ispuštaju svoje otpadne vode u rijeku Dravu	17
4.4 Gradovi RH koji ispuštaju svoje otpadne vode u rijeku Dunav	19
4.5 Udio gradova u onečišćenju rijeka dušikom i fosforom.....	21
4.6 Ukupne mase dušika i fosfora koje godišnje ispuštaju gradovi RH u rijeke crnomorskog sliva	23
5. Zaključak	25
6. Popis literature.....	26

1. Uvod

Voda je esencijalna za život svih živih bića. O njezinoj važnosti govori činjenica da je 70% Zemljine površine prekriveno vodom, dok ljudsko tijelo sačinjava 60% vode. S povećanjem broja ljudi, rastom gradova i razvojem tehnologije povećava se i naše onečišćenje Zemlje. Jedan od problema današnjice je smanjenje količine vode za ljudsku potrošnju i smanjenje bioraznolikosti vodenog života. Razlog tome je ispuštanje otpadnih voda u rijeke i mora, stoga se otpadne vode trebaju pročišćavati prije ispuštanja u prirodu. Koji sastojci? Otpadne vode pune su dušika i fosfora koji uzrokuju eutrofikaciju voda. U ovom radu prikazano je koliko gradovi ispuštaju te koliko će ispuštati dušika i fosfora u rijeke crnomorskog sliva nakon što se ispune odredbe Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda iz 2013. godine. Cilj je predložiti koliko čovjek onečišćuje prirodu ispuštanjem komunalnih voda pročišćenih različitim stupnjevima pročišćavanja. Zašto crnomorski sliv? Crnomorski sliv je odabran iz razloga što je Crno more zbog procesa eutrofikacije proglašeno osjetljivim, tj. zaštićenim područjem (Zakon 2009, Odluka 2010). Za eutrofikaciju Crnog mora odgovorne su rijeke koje se u njega ulijevaju. U Hrvatskoj su to sve rijeke koje se ulijevaju u Dunav. Osim što je računato onečišćenje koje stvaraju gradovi, obrađivani su i podatci mjernih postaja o količinama dušika i fosfora koje svakodnevno kolaju rijekama. Time je dobiven uvid u to koliko je zapravo značajno onečišćenje gradova, a koliko udjela u tome imaju ostali izvori kao što su poljoprivreda, industrija i prirodni izvori.

2. Teorijski dio

2.1 Crnomorski sliv

Hrvatske površinske i podzemne vode dijele se na dva sliva, crnomorski i jadranski sliv. Granica slivova je na gorsko-planinskom prostoru. Crnomorski sliv čini oko 75% rijeka, dok jadranski čini svega 25% hrvatskih rijeka. Sve rijeke crnomorskog sliva završavaju u rijeci Dunav koja se na kraju ulijeva u Crno more po čemu je sliv i dobio naziv. Veće rijeke koje čine crnomorski sliv su Sava, Drava, Dunav, Kupa i Mura, dok su njihovi veći pritoci u Hrvatskoj Dobra, Korana i Glina (pritoci Kupe), Krapina, Ilova-Pakra, Česma, Orljava, Bosut i Una (pritoci Save), Karašica-Vučica (pritok Drave), te Baranjska Karašica i Vuka (pritoci Dunava). Za razliku od crnomorskog sliva, jadranski sliv čine većinom podzemni tokovi kroz krške sustave. Od većih rijeka u Hrvatsku ili u njezine pogranične vodotoke utječu Sava, Drava i Mura iz Slovenije, Dunav iz Mađarske te Una, Vrbas, Ukrina i Bosna iz Bosne i Hercegovine. (Hrvatski sabor, 2008).

Crnomorskom slivu pripada oko 80% ukupne površine Slovenije, a tu spadaju porječja Save, Drave i Mure. Najveća rijeka, Sava, odvodi vodu iz gotovo polovice Slovenije. Također i gotovo sve rijeke Bosne i Hercegovine teku prema Savi i njezinim pritocima, od kojih su glavne: Una, Vrbas, Ukrina, Bosna i Drina. U Crnoj Gori nešto veći udio zauzima crnomorski sliv, dok ostatak spada u jadranski. U Crnomorski sliv iz Crne Gore utječe rijeka Ibar putem Zapadne Morave, dok putem Drine utječu rijeke Lika, Čehotina, Piva i Tara sa svojom pritokom Komarnicom. Površina crnomorskog sliva u Srbiji je 92% teritorijalne površine Srbije. Sve veće rijeke Srbije pripadaju ovom slivu Tisa, Sava, Velika Morava, Drina i sve se one preko Dunava ulijevaju u Crno more. (Gordan Papac, 2014)

2.2 Eutrofikacija i Crno more

„Eutrofikacija je obogaćivanje vode hranjivim tvarima, spojevima dušika i/ili fosfora koji uzrokuju ubrzani rast algi i viših oblika biljnih vrsta, te dovodi do neželjenog poremećaja ravnoteže organizama u vodi i promjene stanja voda“ (Zakon, 2009). Eutrofikacija zbog ubranog rasta algi u konačnici uzrokuje izumiranje voda, odnosno nestanak svih drugih oblika života. Alge prekrivaju površinu vode čime smanjuju prodiranje sunčeve svjetlosti u njezine dublje slojeve pa se ne odvija proces fotosinteze u dubinskim slojevima čime se smanjuje koncentracija kisika. Također alge prilikom odumiranja padaju na dno vode gdje bakterije troše ionako male zalihe kisika iz vode kako bi ih razgradile.

Eutrofikacija je veliki problem Crnog mora, gdje dušik i fosfor donose rijeke koje imaju ušće u Crnom moru, Dunav, Dnjepar, Dnjestar, Don i Kuban. U Crno more godišnje utječe

350 km³ vode, od čega najviše donosi Dunav i to 250 km³, dok je volumen mora 550.000 km³. Preko Bospora u Crno more utječe 303 km³ vode godišnje, dok otječe 610 km³ godišnje. Površinski sloj mora (0-50 m) je dobro oksidiran, dok je dublji sloj (100-2.000 m) anoksičan i ima visoke koncentracije sumporovodika. Međusloj je subtoksičan, ima niske koncentracije kisika i sumporovodika te ne pokazuje značajne vodoravne ili horizontalne gradijente kruženja vode. Veliki pritok rijeka rezultira i u razlikama u gustoći i slanosti slojeva Crnog mora. Površinski sloj je rijeđi i ima manju koncentraciju soli kao rezultat utjecanja rijeka dok je dublji sloj gušći s većom koncentracijom soli kao rezultat vode koja utječe kroz Bosporov prolaz (Murray i Yakushev, 2006). Ljudski utjecaj na Crno more je eutrofikacija uzrok koje su dušik i fosfor koji donose rijeke. Posljedica eutrofikacije je pojačano cvjetanje algi, smanjenje transparentnosti mora, oduzimanje kisika u slojevima blizu dna i smanjenje regeneracije nutrijenata, a stratifikacija gustoće samo još dodatno ubrzava efekt eutrofikacije. Do 1950-ih cvjetanja algi u Crnom moru su bila povremena i ograničena samo na uske obalne zone i ušća rijeka. Od 1960-ih do 1980-ih je uočeno pogoršanje mnogih parametara i komponenata ekosustava (Zaitsev, 2006). Eutrofikacija Crnog mora je razlog proglašenja sliva rijeke Dunav (crnomorskog sliva) osjetljivim područjem kako bi se spriječilo smanjenje bioraznolikosti Crnog mora.

2.3 Nove zakonske regulative

Kako bi se riješio problem izumiranja Crnog mora donesene su nove direktive i zakoni na razini Europske unije, a koje je prilikom pregovora o ulasku u Europsku uniju Hrvatska unijela u svoje zakone i pravilnike. Prema Zakonu o vodama (2009), članku 48, područja posebne zaštite voda su područja podložna eutrofikaciji i područja ranjiva na nitrata. Na temelju tog zakona donesena je Odluka o određivanju osjetljivih područja (2010) koja definira da je „Vodno područje rijeke Dunav u cijelosti sliv osjetljivog područja“. Ta odluka za posljedicu ima unapređenje postojećih i izgradnju novih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda na području crnomorskog sliva. Unapređenje postojećih i izgradnju novih uređaja regulira Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (2013), člankom 7, stavcima 9 i 10 određeno je da se komunalne otpadne vode prije ispuštanja u osjetljivo područje pročišćavaju drugim stupnjem pročišćavanja kada se radi o aglomeracijama sa 2.000 do 10.000 stanovnika, odnosno trećim stupnjem pročišćavanja kada se radi o aglomeracijama sa brojem stanovnika većim od 10.000. Pri čemu je definirano da je „aglomeracija područje na kojem su stanovništvo i gospodarske djelatnosti dovoljno koncentrirani da se komunalne otpadne vode mogu prikupljati i odvoditi do uređaja za pročišćavanje otpadnih voda ili do krajnje točke ispuštanja u prijemnik“ (Zakon, 2009). U komunalne vode spadaju otpadne vode

gradova i industrija u blizini njih. U ovom radu termin aglomeracije je uglavnom poistovjećen s terminom grada. Tim pravilnikom definirano je i da se navedeni zahtjevi moraju ispuniti do 31. prosinca 2020. s obzirom na to da se radi o osjetljivom području.

2.4 Uređaji za pročišćavanje otpadnih voda

Proglašenje sliva rijeke Dunav osjetljivim područjem rezultiralo je promjenom zahtjeva za pročišćavanjem otpadnih voda koje se ispuštaju u rijeke tog sliva. Aglomeracije sa od 2.000 do 10.000 stanovnika moraju imati ugrađene uređaje 2. stupnja pročišćavanja, dok aglomeracije s više od 10.000 stanovnika moraju imati ugrađene uređaje 3. stupnja pročišćavanja (Pravilnik, 2013).

Uređaji za pročišćavanje otpadnih voda mogu biti 1., 2. i 3. stupnja pročišćavanja. Prvi stupanj pročišćavanja uključuje uklanjanje suspendiranih tvari fizikalnim ili kemijskim postupkom koji rezultira njihovim taloženjem. Uređaj 1. stupnja pročišćavanja ne utječe na koncentraciju dušika i fosfora u otpadnim vodama. Uređaji 2. stupnja pročišćavanja uglavnom su biološki. Oni koriste mikroorganizme kako bi oksidirali organske tvari iz vode i na taj način ju dodatno pročistili. Osim što uklanjaju organske tvari uređaji 2. stupnja djelomično uklanjaju i dušik i fosfor iz otpadnih voda i to na način da se dušik i fosfor ugrađuju u mikroorganizme prilikom njihovog rasta i razmnožavanja. Uređaji 3. stupnja pročišćavanja uklanjaju dušik i fosfor do zakonski određene granice. Za aglomeracije do 100.000 stanovnika ta granica je 15 mg/L dušika i 2 mg/L fosfora, dok je za aglomeracije veće od 100.000 stanovnika ta granica 10 mg/L dušika i 1 mg/L fosfora (Pravilnik, 2013). Dušik se najčešće uklanja nitrifikacijskim i denitrifikacijskim bakterijama koje ga prevode u plinoviti oblik. Uklanjanje fosfora biološkim putem, odnosno mikroorganizmima, u RH se uglavnom ne koristi zbog zahtjevnosti vođenja takvog uređaja te se fosfor uglavnom uklanja iz vode kemijskim putem nakon čega se taloži.

Trenutna izgrađenost uređaja za pročišćavanje i stanje kakvo će biti nakon usklađivanja s Pravilnikom (2013) prikazano je u Tablici 1. U Hrvatskoj je na području crnomorskog sliva zaključno sa 2017. godinom u gradovima s više od 5.000 stanovnika sagrađen 31 uređaj za pročišćavanje otpadne vode. Od toga je 5 uređaja 1. stupnja pročišćavanja, 16 uređaja 2. stupnja pročišćavanja i 10 uređaja 3. stupnja pročišćavanja. Do kraja 2020. godine u Hrvatskoj bi na području crnomorskog sliva u gradovima sa više od 5.000 stanovnika trebalo biti ukupno 66 uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Od toga bi ih 25 trebalo biti 2. stupnja pročišćavanja, a 41 3. stupnja pročišćavanja. Odgovarajućeg stupnja pročišćavanja je 5 uređaja 2. stupnja pročišćavanja i 10 uređaja 3. stupnja pročišćavanja. Jedan uređaj 1. stupnja treba biti unaprijeđen u 2. stupanj pročišćavanja, dok ih 4 treba biti unaprijeđeno u 3. stupanj pročišćavanja. Jedanaest uređaja 2. stupnja pročišćavanja treba

biti unaprijeđeno u 3. stupanj dok 19 uređaja 2. stupnja i 16 uređaja 3. stupnja koji trenutno ne postoje treba biti sagrađeno.

Tablica 1: Uređaji za pročišćavanje otpadnih voda trenutno izgrađeni i oni koji trebaju biti izgrađeni do kraja 2020. godine u hrvatskim gradovima s više 5.000 stanovnika

Grad	Stupanj pročišćavanja trenutni	Stupanj pročišćavanja budući	Grad	Stupanj pročišćavanja trenutni	Stupanj pročišćavanja budući
Beli Manastir	2	2	Novi Marof	bez	3
Belišće	2	3	Novska	bez	3
Bjelovar	2	3	Ogulin	3	3
Čakovec	3	3	Orahovica	bez	2
Čazma	bez	2	Oroslavlje	bez	2
Đakovo	bez	3	Osijek	bez	3
Daruvar	2	3	Otok	2	2
Delnice	1	2	Ozalj	bez	2
Donja Stubica	bez	2	Pakrac	bez	2
Donji Miholjac	2	2	Petrinja	bez	3
Duga Resa	3	3	Pleternica	bez	3
Dugo Selo	bez	3	Požega	1	3
Đurđevac	3	3	Pregrada	bez	2
Garešnica	2	2	Prelog	bez	2
Glina	bez	2	Samobor	2	3
Grad Zagreb	2	3	Sisak	3	3
Grubišno Polje	bez	2	Slatina	bez	3
Ilok	2	2	Slavonski Brod	3	3
Ivanec	bez	3	Slunj	bez	2
Ivanić Grad	1	3	Sveta Nedjelja	bez	3
Jastrebarsko	bez	3	Sveti Ivan Zelina	2	3
Karlovac	3	3	Valpovo	2	3
Koprivnica	3	3	Varaždin	2	3
Krapina	bez	3	Varaždinske Toplice	bez	2
Križevci	1	3	Velika Gorica	2	3
Kutina	1	3	Vinkovci	2	3
Kutjevo	bez	2	Virovitica	2	3
Lepoglava	bez	2	Vrbovec	bez	3
Lipik	bez	2	Vukovar	bez	3
Ludbreg	bez	2	Zabok	bez	2
Mursko Središće	bez	2	Zaprešić	bez	3
Našice	3	3	Zlatar	bez	2
Nova Gradiška	bez	3	Županja	3	3

Trenutni – trenutno stanje, zaključno sa 2017. godinom

Budući – stanje nakon usklađivanja s Pravilnikom (2013)

Uređaji za pročišćavanje otpadnih voda pročišćavaju komunalne vode u što, uz otpadne vode grada, spadaju i otpadne vode industrija. Ograničenje postoji samo ako je izgradnja uređaja financirana od strane Europske unije.

2.5 Biološka obrada otpadnih voda

Proces s aktivnim muljem u današnje vrijeme se koristi za biološku obradu otpadnih voda. Proces koristi mikroorganizme koji spontano narastu i koji se hrane otpadnom tvari iz vode. Biološkom obradom se iz otpadne vode prvenstveno uklanjaju biološki razgradive organske tvari prevođenjem u jednostavne proizvode (najčešće plinove) i biomasu bakterija. Klasična biološka obrada aktivnim muljem se u svojoj osnovnoj izvedbi sastoji od fizikalne primarne obrade koja uključuje mehaničku obradu sitima i rešetkama, te ponekad, taloženja tvari u primarnoj taložnici. Nakon toga slijedi biološka obrada aktivnim muljem i sekundarna sedimentacija gdje se aktivni mulj u obliku flokula odvaja od pročišćene vode silom gravitacije. Istaloženi mulj se vraća u bioreaktor dok se višak mulja nastalog tijekom procesa stalno odvodi iz procesa. Konačni produkti procesa su pročišćena voda i višak mulja. Višak mulja završava uglavnom kao gnojivo u poljoprivredi, odlaže se na deponije ili se suši i spaljuje. Biološka obrada aktivnim muljem se provodi u aeracijskom bioreaktoru uz mješovitu mikrobnu kulturu mikroorganizma koji razgrađuju onečišćenja iz otpadne vode. Mikroorganizmi za rast mogu upotrebljavati samo otoplenu organsku tvar jer je suspendirana prevelika da uđe u mikrobnu stanicu, a suspendiranu tvar mikroorganizmi prvo izvanstaničnim enzimima razgrade pa je onda asimiliraju u stanice. Suspendirana anorganska tvar u procesu obrade završava pomiješana s aktivnim muljem i odvodi se zajedno s viškom mulja. Anorganska otopljena tvar u principu odlazi s obrađenom vodom, a manji dio, dušikovi i fosforovi spojevi, se ugrađuje u stanice. Kako bi se proces obrade otpadnih voda mogao uspješno voditi potrebno je poznavati neke parametre. Jedan od parametara je KPK odnosno kemijska potrošnja kisika. KPK predstavlja utrošak $K_2Cr_2O_7$ potreban za oksidaciju organske tvari u vodi. KPK se u praksi ne izražava kao utrošak $K_2Cr_2O_7$, nego kao teoretski utrošak kisika za oksidaciju. Razlog tome je što pri obradi otpadne vode bakterije za oksidaciju troše kisik pa je mnogo lakše i jasnije izražavati KPK kao utrošak kisika ($mg/L O_2$). BPK_5 ili biološka potrošnja kisika predstavlja količinu kisika otopljenog u vodi koju potroše mikroorganizmi prisutni u vodi za 5 dana. BPK_5 se određuje iz razlike koncentracija kisika na početku i na kraju inkubacije. Iz BPK_5 se može izračunati koncentracija biološki razgradivog KPK množenjem BPK_5 sa faktorom 1,57. Biološka obrada otpadne vode može se promatrati kao biokemijski proces koji se može prikazati odgovarajućom kemijskom jednadžbom i odgovarajućim stupnjem konverzije (Y) supstrata u biomasu. Procjena stupnja konverzije je vrlo značajna jer omogućava predviđanje o količini nastale biomase odnosno o količini nastalog mulja u procesu obrade otpadne vode. Aktivni mulj se u procesu biološke obrade stalno proizvodi, a s vremenom udio aktivnih stanica u aktivnom mulju pada i nastaje gusta suspenzija mulja s malo aktivnih mikroorganizama koju je zbog gustoće teško opskrbljivati kisikom i miješati. Iz tog razloga je potrebno kontinuirano

odvođenje naraslog mulja. Ako se mulj redovito ili kontinuirano odvodi iz bioreaktora možemo definirati važan parametar pri obradi koji se naziva starost mulja ili SRT. SRT je omjer mase mulja u bioreaktoru i mase mulja dnevno odvedene iz sustava. Razlikujemo 3 vrste SRT: kratki, dugi i vrlo dugi. Kratki SRT (2-5 dana) znači da u procesu svakog dana iz bioreaktora izvadimo polovicu prisutnog mulja (ako je SRT 2 dana) odnosno jednu petinu mulja iz bioreaktora (ako je SRT 5 dana). Kratki SRT se koristi kada je iz vode potrebno ukloniti samo organske tvari bez dušika jer se pri kratkom SRT-u nitrifikacijske bakterije ispiru s uklanjanjem viška mulja zbog sporog rasta. Suspendirana biorazgradiva organska tvar se ne stigne do kraja razgraditi pa u višku mulja koji odvodimo iz bioreaktora ima više nerazgrađene organske tvari, takav mulj je nestabiliziran pa nije pogodan za upotrebu u poljoprivredi, ali je dobar supstrat za proizvodnju metana koji možemo koristiti kao biogorivo. Dugi SRT (8-15 dana) upotrebljava se za procese u kojima je potrebno ukloniti dušik. Minimalno potrebni SRT za stabilnu nitrifikaciju je barem 8 dana u ljetnim mjesecima kad nitrifikanti i ostale bakterije brže rastu, i do 15 dana u zimskim mjesecima kad su brzine rasta niže. Proces s dugim SRT-om daje nešto bolje stabiliziran mulj pa je za njegovu naknadnu stabilizaciju potrebno kraće vrijeme, ali u anaerobnoj stabilizaciji daje i manje bioplina jer sadrži manje razgradivih organskih tvari. Vrlo dugi SRT (20-30 dana) upotrebljava se kod klasične tehnologije samo za manje uređaje kada se želi postići stabilizacija mulja u bioreaktoru da bi se izbjegla izgradnja i održavanje naknadne stabilizacije mulja. Takav proces ima glavnu prednost da daje stabiliziran višak mulja koji se može s manje naknadne obrade upotrijebiti u poljoprivredi ili odložiti na zemlju. Također je bitno znati da rad pri većim starostima mulja zahtjeva i veći bioreaktor zbog nakupljanja veće mase mulja. (Matošić, 2018)

3. Materijali i metode

3.1 Prikupljeni podatci

U izradi završnog rada korišteni su podatci o koncentracijama dušika i fosfora sa mjernih postaja raspoređenih po području crnomorskog sliva, hidrološki podatci o protocima rijeka crnomorskog sliva mjereni na različitim dijelovima rijeka, te podatci o postojećim (zaključno sa 2017.godinom) uređajima za pročišćavanje otpadnih voda u Hrvatskoj. Navedeni podatci dobiveni su od Hrvatskih voda. Uz te podatke korišteni su podatci o stanovništvu prema starosti i spolu iz kojih je izvučen ukupan broj stanovnika u gradovima koji se nalaze na području crnomorskog sliva, a koji imaju više od 5.000 stanovnika (Državni zavod za statistiku, 2013a). Također su korišteni i podatci o nastanjenim stanovima prema pomoćnim prostorijama i instalacijama iz kojih je izvučen broj stanovnika priključen na kanalizaciju u ranije navedenim gradovima (Državni zavod za statistiku, 2013b).

3.2 Mjerne postaje

Radi lakšeg snalaženja u podatcima i rezultatima svakoj lokaciji mjerne postaje je pridružena njezina oznaka (Tablica 2), a na Slici 1 su označene lokacije mjernih postaja za koje su dobiveni podatci.

Tablica 2: Oznake i lokacije mjernih postaja

Oznaka	Lokacija
Sava 1	Sava, Jankomir
Sava 2	Sava, Rugvica
Sava 3	Sava, Galdovo
Sava 4	Sava, nizvodno od utoka Vrbasa, Pričac
Sava 5	Sava nizvodno od Slav. Broda
Sava 6	Sava, Račinovci
Kupa 1	Kupa, Vodostaj
Kupa 2	Kupa, Donje Mekušje
Drava 1	Drava, uzvodno od Osijeka
Drava 2	Drava, Legrad
Drava 3	Drava, Ormož



Slika 1: Prikaz lokacije mjernih postaja (karta koja prikazuje područje crnomorskog sliva u Hrvatskoj preuzeta je sa stranice Dinarsko gorje (2008))

3.3 Izračun masenog protoka dušika i fosfora u rijekama

Prije samog izračuna locirane su mjerne postaje te su im pridruženi odgovarajući protoci rijeka. Godišnja masa dušika i fosfora koja kola rijekama izračunata je množenjem izmjerene koncentracije dušika i fosfora s protokom rijeke. Korišteni su dostupni podatci o zadnje tri godine (2016-2014 ili 2015-2013) te je izračunata srednja vrijednost.

Osim izračunatog masenog protoka dušika i fosfora u rijekama izračunata je i razlika godišnje mase dušika i fosfora između dviju mjernih postaja koja nam daje informaciju o novom onečišćenju u rijeci.

3.4 Izračun mase dušika i fosfora koju ispuštaju gradovi

Prije samog izračuna bilo je potrebno sa svakim gradom spojiti postojeći uređaj za pročišćavanje otpadnih voda s obzirom na to da o stupnju pročišćavanja uređaja ovisi i masa ispuštenog dušika i fosfora.

Za gradove koji nisu imali uređaj ili su imali uređaj samo 1. stupnja pročišćavanja pri izračunu je korištena pretpostavka da svaki čovjek ispusti 10 g dušika na dan i 1 g fosfora na dan (Henze i Comeau, 2008). Godišnja masa dušika je izračunata tako da se broj stanovnika priključenih na kanalizaciju nekog grada pomnožio sa 10 g/danu dušika te je preračunato u

tone dušika u godini. Godišnja masa fosfora je izračunata tako da se broj stanovnika priključenih na kanalizaciju pomnožio sa 1 g/danu fosfora te je preračunato u tone fosfora u godini.

Za gradove koji imaju uređaj 2. stupnja pročišćavanja izračunata je masa dušika i masa fosfora koja se dnevno ukloni kroz izdvajanje viška mulja jer bakterije aktivnog mulja trebaju određenu količinu dušika i fosfora za svoj rast. Model kojim je izračunata masa mulja koji nastaje u uređaju preuzet je iz Henze i sur. (2008). Masa mulja koji se nalazi u bazenima uređaja izračunata je prema jednadžbi:

$$mX_B = \frac{SRT Y_{ES} 1,6 m_{BPK_5}}{1 + b SRT}$$

Gdje su:

mX_B – masa živih bakterija u uređaju

SRT – starost mulja (dan) (engl. Sludge Retention Time); uzeto 5 dana

ES – ekvivalent stanovnika (broj stanovnika priključenih na uređaj)

m_{BPK_5} – prosječna masa BPK₅ (biološka potrošnja kisika u 5 dana) koju dnevno proizvede 1 stanovnik, uzeto 60 g

1,6 – faktor za preračunavanje BPK₅ na ukupni biorazgradivi KPK (kemijska potrošnja kisika)

Y – faktor konverzije biorazgradivog KPK u masu stanica (0,45 gVSS/gKPK) (VSS engl. Volatile suspended solids = ukupna organska suspendirana tvar)

b – specifična brzina odumiranja bakterija (0,1 gVSS/gVSS dan)

Iz ukupne mase živih bakterijskih stanica koja se nalazi u uređaju izračunata je i masa živih stanica koja se dnevno izbacuje iz uređaja kao višak mulja dijeljenjem s SRT. Uzevši u obzir da prosječno bakterijska stanica ima 10% dušika i 2% fosfora u svom organskom dijelu konačne jednadžbe za računanje mase uklonjenog dušika i fosfora na dan kroz izdvajanje viška mulja su:

$$mN = \frac{0,1 Y_{ES} 1,6 m_{BPK_5}}{1 + b SRT}$$

$$mP = \frac{0,02 Y_{ES} 1,6 m_{BPK_5}}{1 + b SRT}$$

Zatim je od mase dušika i fosfora koju bi ispustili bez pročišćavanja oduzeta masa dušika i fosfora koju uklonimo uređajem 2. stupnja pročišćavanja kako bismo dobili masu dušika i fosfora koju takav uređaj ispušta u rijeku te je sve preračunato na tone dušika i fosfora u godinu dana.

Za gradove koji imaju uređaje trećeg stupnja pročišćavanja pri računanju su korištene pretpostavke da uređaj ukloni dušike i fosfore do zakonski određene granice (15 mg/L dušika i 2 mg/L fosfora za gradove do 100.000 stanovnika, te 10 mg/L dušika i 1 mg/L fosfora za

gradove koji imaju više od 100.000 stanovnika), te da čovjek u danu potroši 150 L vode. Godišnja masa ispuštenog dušika izračunata je tako da se broj stanovnika priključenih na kanalizaciju nekog grada pomnožio sa 15 ili 10 mg/L (ovisno o broju stanovnika) i sa 150 m³ pazeći pri tome na mjerne jedinice da bi se na kraju dobile tone dušika po godini. Godišnja masa ispuštenog fosfora izračunata je tako da se broj stanovnika pomnožio sa 2 ili 1 mg/L (ovisno o broju stanovnika) i sa 150 m³, pazeći pri tome na mjerne jedinice da bi se na kraju dobile tone dušika po godini.

Za svaki grad je na temelju lokacija mjernih postaja definirano između koje dvije mjerne postaje ispušta svoje otpadne vode te je na kraju izračunato ukupno ispuštanje dušika i fosfora gradova koji se nalaze između te dvije mjerne postaje.

4. Rezultati i rasprava

4.1 Gradovi RH koji ispuštaju svoje otpadne vode u rijeku Kupu

Podatci o mjestu ispuštanja otpadnih voda gradova RH u rijeku Kupu, ukupan broj stanovnika gradova i broj onih koji su spojeni na kanalizaciju te trenutni i budući stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda nalaze se u Tablici 3. Polovica gradova trenutno nema izgrađene uređaje za pročišćavanje otpadne vode dok su 3 uređaja 3. stupnja pročišćavanja, a 1 uređaj je 1. stupnja pročišćavanja što nema utjecaj na pročišćavanje dušika i fosfora no postoji neka infrastruktura pa će biti manji troškovi pri usklađivanju sa novim Pravilnikom (2013). Nakon usklađivanja s pravilnikom bit će 4 uređaja 2. stupnja i 4 uređaja 3. stupnja pročišćavanja.

Mase dušika i fosfora koje gradovi godišnje ispuštaju u rijeku Kupu, ovisno o pročišćavanju otpadne vode, prikazani su u Tablici 4. Jastrebarsko ispušta najviše dušika i fosfora u rijeku Kupu. Jastrebarsko nije grad s najviše stanovnika na području rijeke Kupe, no nema izgrađeni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda dok Karlovac koji ima 40.000 stanovnika više od Jastrebarskog ima izgrađen uređaj 3. stupnja pročišćavanja pa ispušta manje dušika i fosfora od Jastrebarskog. Ukupno u rijeku Kupu gradovi ispuštaju 217 tona dušika i 24 tone fosfora godišnje. Obradeni podatci za rijeku Kupu nam govore samo o zagađenju do Karlovca, odnosno do ulijevanja Mrežnice i Korane u Kupu i ono iznosi 4,253 tona dušika i 242 tona fosfora godišnje (Tablica 5). Kada ne bi bili izgrađeni uređaji za pročišćavanje otpadnih voda gradovi bi u rijeku Kupu ispuštali 442 tona dušika i 44 tone fosfora godišnje. To je 225 tona dušika i 20 tona fosfora više nego što trenutno ispuštaju. Nakon usklađivanja sa Pravilnikom (2013) u rijeku Kupu gradovi bi trebali ispuštati 145 tona dušika i 16 tona fosfora godišnje. To je 72 tone dušika i 8 tona fosfora manje nego što trenutno ispuštaju. Dobra izgrađenost uređaja za pročišćavanje otpadnih voda na području rijeke Kupe vidljiva je i u brojkama o trenutnom i budućem stanju ispusta dušika i fosfora, i slučaju bez ikakvog pročišćavanja, gdje je veća razlika između stanja bez izgrađenih uređaja i trenutnog nego između trenutnog i budućeg stanja. Onečišćenje koje bi uzrokovali gradovi kada bi svi uređaji bili 2. stupnja pročišćavanja je veće od trenutnog onečišćenja gradova jer 3 od 8 gradova sa područja rijeke Kupe ima uređaje 3. stupnja pročišćavanja čije je uklanjanje dušika i fosfora puno značajnije od uklanjanja uređajem 2. stupnja pročišćavanja.

Tablica 3: Gradovi koji ispuštaju otpadne vode u rijeku Kupu i broj ukupnog i priključenog stanovništva te stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda

Rijeka	Grad	Broj stan.	Broj priklj. stan.	St. pročišćavanja trenutni	St. pročišćavanja budući
Kupa 0-1	Ogulin	13.915	13.818	3	3
Kupa 0-1	Delnice	5.952	5.716	1	2
Kupa 1-2	Karlovac	55.705	54.785	3	3
Kupa 1-2	Ozalj	6.817	6.549	bez	2
Kupa 1-2	Slunj	5.076	4.919	bez	2
Kupa 1-2	Duga Resa	11.180	11.125	3	3
Kupa 2-	Glina	9.283	8.603	bez	2
Kupa 2-	Jastrebarsko	15.866	15.658	bez	3

Trenutni – trenutno stanje, zaključno sa 2017. godinom

Budući – stanje nakon usklađivanja s Pravilnikom (2013)

Tablica 4: Mase dušika i fosfora koje gradovi godišnje ispuštaju u rijeku Kupu ovisno o pročišćavanju otpadne vode

Rijeka	Grad	Dušik bez (t/god)	Fosfor bez (t/god)	Dušik 2. ° (t/god)	Fosfor 2. ° (t/god)	Dušik trenutno (t/god)	Fosfor trenutno (t/god)	Dušik budućnost (t/god)	Fosfor budućnost (t/god)
Kupa 0-1	Ogulin	50,44	5,04	35,91	2,14	11,35	1,51	11,35	1,51
Kupa 0-1	Delnice	20,86	2,09	14,85	0,88	20,86	2,09	14,85	0,88
Kupa 1-2	Karlovac	199,97	20,00	142,38	8,48	44,99	6,00	44,99	6,00
Kupa 1-2	Ozalj	23,90	2,39	17,02	1,01	23,90	2,39	17,02	1,01
Kupa 1-2	Slunj	17,95	1,80	12,78	0,76	17,95	1,80	12,78	0,76
Kupa 1-2	Duga Resa	40,61	4,06	28,91	1,72	9,14	1,22	9,14	1,22
Kupa 1-2 ukupno		282	28	201	12	96	11	84	9
Kupa 2-	Glina	31,40	3,14	22,36	1,33	31,40	3,14	22,36	2,67
Kupa 2-	Jastrebarsko	57,15	5,72	40,69	2,42	57,15	5,72	12,86	1,71
Ukupno		442	44	315	19	217	24	145	16

Bez – stanje kad ne bi bilo pročišćavanja

2.° – stanje kad bi svi uređaji bili 2. stupnja

Trenutno – trenutno stanje, zaključno sa 2017. godinom

Budućnost – stanje nakon usklađivanja s Pravilnikom (2013)

Tablica 5: Maseni protok dušika i fosfora rijekom Kupom

Oznaka	N (mg/L)		P (mg/L)		Protok (m ³ /s)		N (t/god)	P (t/god)
	sredn. vr.	stand. dev.	sredn. vr.	stand. dev.	sredn. vr.	stand. dev.		
Kupa 1	0,894	0,203	0,045	0,017	125	138	3.861	291
Kupa 2	0,805	0,200	0,042	0,018	151	158	4.253	242

4.2 Gradovi RH koji ispuštaju svoje otpadne vode u rijeku Savu

Podatci o mjestu ispuštanja otpadnih voda gradova RH u rijeku Savu, ukupan broj stanovnika gradova i broj onih koji su spojeni na kanalizaciju te trenutni i budući stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda nalaze se u Tablici 6. Većina gradova trenutno nema izgrađene uređaje za pročišćavanje otpadne vode dok je svega 8 uređaja 2. stupnja pročišćavanja i 3

uređaja 3. stupnja pročišćavanja, 4 uređaja su 1. stupnja pročišćavanja što nema utjecaj na pročišćavanje dušika i fosfora no postoji neka infrastruktura pa će biti manji troškovi pri usklađivanju sa novim Pravilnikom (2013). Nakon usklađivanja s pravilnikom bit će 12 uređaja 2. stupnja i 23 uređaja 3. stupnja pročišćavanja.

Mase dušika i fosfora koje gradovi godišnje ispuštaju u rijeku Savu, ovisno o pročišćavanju otpadne vode, prikazani su u Tablici 7. Grad Zagreb ispušta najviše dušika i fosfora u rijeku Savu što je potvrđeno činjenicom da ima i najveći broj stanovnika. Najviše gradova ispušta svoje otpadne vode između postaja 3 i 4. Ukupno u rijeku Savu gradovi ispuštaju 3.748 tona dušika i 277 tona fosfora godišnje, a rijekom Kupom u Savu dolazi još 217 tona dušika i 24 tone fosfora godišnje koje ispuste gradovi. To je ukupno 3.965 tona dušika i 301 tona fosfora godišnje koje ispuštaju gradovi, dok prema mjerenjima (Tablica 8) rijekom Savom proteče 50.515 tona dušika i 3.930 tona fosfora godišnje. To znači da ukupnom onečišćenju rijeke Save dušikom hrvatski gradovi doprinose sa 7,8%, a fosforom sa 7,7%. Kada ne bi bili izgrađeni uređaji za pročišćavanje otpadnih voda gradovi bi u rijeku Savu ispuštali 5.089 tone dušika i 509 tone fosfora godišnje. To je 1.341 tona dušika i 232 tone fosfora više nego što trenutno ispuštaju. Nakon usklađivanja s Pravilnikom (2013) u rijeku Savu gradovi bi trebali ispuštati 1.066 tona dušika i 113 tona fosfora godišnje. To je 2.682 tone dušika i 164 tone fosfora manje nego što trenutno ispuštaju. Slaba izgrađenost uređaja za pročišćavanje otpadnih voda na području rijeke Save vidljiva je i u brojkama o trenutnom i budućem stanju ispusta dušika i fosfora, i slučaju bez ikakvog pročišćavanja, gdje je veća razlika između budućeg i trenutnog stanja nego između slučaja bez ikakvog pročišćavanja i trenutnog. Onečišćenje koje bi uzrokovali gradovi kada bi svi uređaji bili 2. stupnja se ne razlikuje puno od onečišćenja koje gradovi uzrokuju trenutno jer svi veći gradovi imaju izgrađen barem uređaj 2. stupnja pročišćavanja, a kod manjih gradova ne dolazi toliko do izražaja nepostojanje uređaja 2. stupnja pročišćavanja jer uređaji 2. stupnja uklanjaju samo mali udio dušika i fosfora.

Tablica 6: Gradovi koji ispuštaju otpadne vode u rijeku Savu i broj ukupnog i priključenog stanovništva te stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda

Rijeka	Gradovi	Broj stan.	Broj priklj. stan.	St. pročišćavanja trenutni	St. pročišćavanja budući
Sava 0-1	Donja Stubica	5.680	5.390	bez	2
Sava 0-1	Zlatar	6.096	5.921	bez	2
Sava 0-1	Oroslavlje	6.138	6.053	bez	2
Sava 0-1	Pregrada	6.594	6.368	bez	2
Sava 0-1	Zabok	8.994	8.946	bez	2
Sava 0-1	Krapina	12.480	12.247	bez	3
Sava 0-1	Sveta Nedjelja	18.059	17.933	bez	3
Sava 0-1	Zaprešić	25.223	25.123	bez	3
Sava 0-1	Samobor	37.633	37.295	2	3
Sava 1-2	Velika Gorica	63.517	62.778	2	3
Sava 1-2	Grad Zagreb	790.017	779.764	2	3
Sava 2-3	Vrbovec	14.797	14.248	bez	3
Sava 2-3	Sveti Ivan Zelina	15.959	15.664	2	3
Sava 2-3	Križevci	21.122	20.121	1	3
Sava 2-3	Ivanić Grad	14.548	14.178	1	3
Sava 2-3	Dugo Selo	17.466	17.261	bez	3
Sava 3-4	Sisak	47.768	46.921	3	3
Sava 3-4	Čazma	8.077	7.549	bez	2
Sava 3-4	Pakrac	8.460	8.254	bez	2
Sava 3-4	Garešnica	10.472	9.610	2	2
Sava 3-4	Daruvar	11.633	11.482	2	3
Sava 3-4	Novska	13.518	13.208	bez	3
Sava 3-4	Kutina	22.760	21.971	1	3
Sava 3-4	Petrinja	24.671	23.938	bez	3
Sava 3-4	Bjelovar	40.276	38.734	2	3
Sava 3-4	Lipik	6.170	5.785	bez	2
Sava 3-4	Grubišno Polje	6.478	6.140	bez	2
Sava 3-4	Nova Gradiška	14.229	13.836	bez	3
Sava 4-5	Kutjevo	6.247	5.991	bez	2
Sava 4-5	Pleternica	11.323	10.631	bez	3
Sava 4-5	Požega	26.248	25.435	1	3
Sava 4-5	Slavonski Brod	59.141	57.969	3	3
Sava 5-6	Otok	6.343	6.160	2	2
Sava 5-6	Županja	12.090	11.980	3	3
Sava 5-6	Đakovo	27.745	27.019	bez	3

Trenutni – trenutno stanje, zaključno sa 2017. godinom

Budući – stanje nakon usklađivanja s Pravilnikom (2013)

Tablica 7: Mase dušika i fosfora koje gradovi godišnje ispuštaju u rijeku Savu ovisno o pročišćavanju otpadne vode

Rijeka	Gradovi	Dušik bez (t/god)	Fosfor bez (t/god)	Dušik 2. ° (t/god)	Fosfor 2. ° (t/god)	Dušik trenutno (t/god)	Fosfor trenutno (t/god)	Dušik budućnost (t/god)	Fosfor budućnost (t/god)
Sava 0-1	Donja Stubica	19,67	1,97	14,01	0,83	19,67	1,97	14,01	0,83
Sava 0-1	Zlatar	21,61	2,16	15,39	0,92	21,61	2,16	15,39	0,92
Sava 0-1	Oroslavlje	22,09	2,21	15,73	0,94	22,09	2,21	17,12	0,94
Sava 0-1	Pregrada	23,24	2,32	16,55	0,99	23,24	2,32	16,55	0,99
Sava 0-1	Zabok	32,65	3,27	23,25	1,38	32,65	3,27	23,25	1,38
Sava 0-1	Krapina	44,70	4,47	31,83	1,90	44,70	4,47	10,06	1,34
Sava 0-1	Sveta Nedjelja	65,46	6,55	46,60	2,78	65,46	6,55	14,73	1,96
Sava 0-1	Zaprešić	91,70	9,17	65,29	3,89	91,70	9,17	20,63	2,75
Sava 0-1	Samobor	136,13	13,61	96,92	5,77	96,92	5,77	30,63	4,08
Sava 1-2	Velika Gorica	229,14	22,91	163,15	9,72	163,15	9,72	51,56	6,87
Sava 1-2	Grad Zagreb	2.846,14	284,61	2.026,45	120,68	2.026,45	120,68	426,92	42,69
Sava 1-2 ukupno		3.075	308	2.190	130	2.190	130	478	50
Sava 2-3	Vrbovec	52,01	5,20	37,03	2,21	52,01	5,20	11,70	1,56
Sava 2-3	Sveti Ivan Zelina	57,17	5,72	40,71	2,42	40,71	2,42	12,86	1,72
Sava 2-3	Križevci	73,44	7,34	52,29	3,11	73,44	7,34	16,52	2,20
Sava 2-3	Ivanić Grad	51,75	5,17	36,85	2,19	51,75	5,17	11,64	1,55
Sava 2-3	Dugo Selo	63,00	6,30	44,86	2,67	63,00	6,30	14,18	1,89
Sava 2-3 ukupno		297	30	212	13	281	26	67	9
Sava 3-4	Sisak	171,26	17,13	121,94	7,26	38,53	5,14	38,53	5,14
Sava 3-4	Pakrac	30,13	3,01	21,45	1,28	30,13	3,01	21,45	1,28
Sava 3-4	Garešnica	35,08	3,51	24,97	1,49	24,97	1,49	24,97	1,49
Sava 3-4	Daruvar	41,91	4,19	29,84	1,78	29,84	1,78	9,43	1,26
Sava 3-4	Novska	48,21	4,82	34,32	2,04	48,21	4,82	10,85	1,45
Sava 3-4	Kutina	80,19	8,02	57,10	3,40	80,19	8,02	18,04	2,41
Sava 3-4	Petrinja	87,37	8,74	62,21	3,70	87,37	8,74	19,66	2,62
Sava 3-4	Bjelovar	141,38	14,14	100,66	5,99	100,66	5,99	31,81	4,24
Sava 3-4	Lipik	21,12	2,11	15,03	0,90	21,12	2,11	15,03	0,90
Sava 3-4	Grubišno Polje	22,41	2,24	15,96	0,95	22,41	2,24	15,96	0,95
Sava 3-4	Nova Gradiška	50,50	5,05	35,96	2,14	50,50	5,05	11,36	1,52
Sava 3-4 ukupno		730	73	519	31	534	48	217	23
Sava 4-5	Kutjevo	21,87	2,19	15,57	0,93	21,87	2,19	15,57	0,93
Sava 4-5	Pleternica	38,80	3,88	27,63	1,65	38,80	3,88	8,73	1,16
Sava 4-5	Požega	92,84	9,28	66,10	3,94	92,84	9,28	20,89	2,79
Sava 4-5	Slavonski Brod	211,59	21,16	150,65	8,97	47,61	6,35	47,61	6,35
Sava 4-5 ukupno		365	37	260	15	201	22	93	11
Sava 5-6	Otok	22,48	2,25	16,01	0,95	16,01	0,95	16,01	0,95
Sava 5-6	Županja	43,73	4,37	31,13	1,85	9,84	1,31	9,84	1,31
Sava 5-6	Đakovo	98,62	9,86	70,22	4,18	98,62	9,86	22,19	2,96
Sava 5-6 ukupno		165	16	117	7	124	12	48	5
Ukupno		5.089	509	3.624	216	3.748	277	1.066	113

Bez – stanje kad ne bi bilo pročišćavanja

2.° – stanje kad bi svi uređaji bili 2. stupnja

Trenutno – trenutno stanje, zaključno sa 2017. godinom

Budućnost – stanje nakon usklađivanja s Pravilnikom (2013)

Tablica 8: Maseni protok dušika i fosfora rijekom Savom

Oznaka	N (mg/L)		P (mg/L)		Protok (m ³ /s)		N (t/god)	P (t/god)
	sredn. vr.	stand. dev.	sredn. vr.	stand. dev.	sred. vr.	stand. dev.		
Sava 1	1,603	0,215	0,088	0,053	289	251	12.732	555
Sava 2	1,871	0,295	0,130	0,076	297	239	15.562	951
Sava 3	1,835	0,340	0,105	0,044	529	279	29.401	1.523
Sava 4	1,276	0,197	0,100	0,043	1.075	704	41.511	3.292
Sava 5	1,254	0,181	0,111	0,073	1.099	705	42.604	3.711
Sava 6	1,314	0,227	0,108	0,042	1.281	866	50.515	3.930

4.3 Gradovi RH koji ispuštaju svoje otpadne vode u rijeku Dravu

Podatci o mjestu ispuštanja otpadnih voda gradova RH u rijeku Dravu, ukupan broj stanovnika gradova i broj onih koji su spojeni na kanalizaciju te trenutni i budući stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda nalaze se u Tablici 9. Iz tablice je vidljivo kako polovica gradova trenutno nema izgrađene uređaje za pročišćavanje otpadne vode dok je 6 uređaja 2. stupnja pročišćavanja i 4 uređaja 3. stupnja pročišćavanja. Nakon usklađivanja s Pravilnikom (2013) bit će 8 uređaja 2. stupnja i 12 uređaja 3. stupnja pročišćavanja.

Mase dušika i fosfora koje gradovi godišnje ispuštaju u rijeku Dravu, ovisno o pročišćavanju otpadne vode, prikazani su u Tablici 10. Osijek ispušta najviše dušika i fosfora u rijeku Dravu što je potvrđeno činjenicom da ima i najveći broj stanovnika. Najviše gradova ispušta svoje otpadne vode između postaja 2 i 3. Ukupno u rijeku Dravu gradovi ispuštaju 1.031 tonu dušika i 94 tone fosfora godišnje. Prema mjerenjima (Tablica 11) rijekom Dravom godišnje proteče 27.961 tona dušika, no 1/3 tog onečišćenja dolazi iz Slovenije (mjerna postaja Drava 1). Fosfora godišnje proteče 1.981 tona, dok iz Slovenije dolazi samo 1/4 tog onečišćenja. To znači da su ukupnom onečišćenju rijeke Drave dušikom hrvatski gradovi doprinose sa 3,7%, a fosforom sa 4,7%. Kada ne bi bili izgrađeni uređaji za pročišćavanje otpadnih voda gradovi bi u rijeku Dravu ispuštali 1.371 tonu dušika i 137 tona fosfora godišnje. To je 340 tona dušika i 43 tone fosfora više nego što trenutno ispuštaju. Nakon usklađivanja sa Pravilnikom (2013) u rijeku Dravu gradovi bi trebali ispuštati 385 tona dušika i 38 tona fosfora godišnje. To je 636 tona dušika i 56 tona fosfora manje nego što trenutno ispuštaju. Slaba izgrađenost uređaja za pročišćavanje otpadnih voda na području rijeke Drave vidljiva je i u brojkama o trenutnom i budućem stanju ispusta dušika i fosfora, i slučaju bez ikakvog pročišćavanja, gdje je veća razlika između budućeg i trenutnog stanja nego između slučaja bez ikakvog pročišćavanja i trenutnog. Onečišćenje koje bi uzrokovali gradovi kada bi svi uređaji bili 2. stupnja se ne razlikuje puno od onečišćenja koje gradovi uzrokuju trenutno jer većina većih gradova ima izgrađen barem uređaj 2. stupnja pročišćavanja, a kod manjih

gradova ne dolazi toliko do izražaja nepostojanje uređaja 2. stupnja pročišćavanja jer uklanjaju samo mali udio dušika i fosfora.

Tablica 9: Gradovi koji ispuštaju otpadne vode u rijeku Dravu i broj ukupnog i priključenog stanovništva te stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda

Rijeka	Grad	Broj stan.	Broj priklj. stan.	St. pročišćavanja trenutni	St. pročišćavanja budući
Drava 1-2	Varaždinske Toplice	6.364	6.220	bez	2
Drava 1-2	Lepoglava	8.283	7.400	bez	2
Drava 1-2	Prelog	7.815	7.655	bez	2
Drava 1-2	Novi Marof	13.246	13.086	bez	3
Drava 1-2	Ivanec	13.758	13.577	bez	3
Drava 1-2	Čakovec	27.104	26.014	3	3
Drava 1-2	Varaždin	46.946	45.998	2	3
Drava 1-2	Ludbreg	8.478	8.323	bez	2
Drava 2-3	Orahovica	5.304	5.187	bez	2
Drava 2-3	Donji Miholjac	9.491	9.165	2	2
Drava 2-3	Slatina	13.686	13.263	bez	3
Drava 2-3	Mursko Središće	6.307	6.124	bez	2
Drava 2-3	Beli Manastir	10.068	9.635	2	2
Drava 2-3	Belišće	10.825	10.563	2	3
Drava 2-3	Valpovo	11.563	11.166	2	3
Drava 2-3	Našice	16.224	15.775	3	3
Drava 2-3	Virovitica	21.291	21.050	2	3
Drava 2-3	Koprivnica	30.854	30.242	3	3
Drava 2-3	Đurđevac	8.264	8.067	3	3
Drava 3-	Osijek	108.048	107.103	bez	3

Trenutni – trenutno stanje, zaključno sa 2017. godinom

Budući – stanje nakon usklađivanja s Pravilnikom (2013)

Tablica 10: Mase dušika i fosfora koje gradovi godišnje ispuštaju u rijeku Dravu ovisno o pročišćavanju otpadne vode

Rijeka	Grad	Dušik bez (t/god)	Fosfor bez (t/god)	Dušik 2. ° (t/god)	Fosfor 2. ° (t/god)	Dušik trenutno (t/god)	Fosfor trenutno (t/god)	Dušik budućnost (t/god)	Fosfor budućnost (t/god)
Drava 1-2	Varaždinske Toplice	22,70	2,27	16,16	0,96	22,70	2,27	16,16	0,96
Drava 1-2	Lepoglava	27,01	2,70	19,23	1,15	27,01	2,70	19,23	1,15
Drava 1-2	Prelog	27,94	2,79	19,89	1,18	27,94	2,79	19,89	1,18
Drava 1-2	Novi Marof	47,76	4,78	34,01	2,03	47,76	4,78	10,75	1,43
Drava 1-2	Ivanec	49,56	4,96	35,28	2,10	49,56	4,96	11,15	1,49
Drava 1-2	Čakovec	94,95	9,50	67,61	4,03	21,36	2,85	21,36	2,85
Drava 1-2	Varaždin	167,89	16,79	119,54	7,12	119,54	7,12	37,78	5,04
Drava 1-2	Ludbreg	30,38	3,04	21,63	1,29	30,38	3,04	21,63	1,29
Drava 1-2 ukupno		468	47	333	20	346	31	158	15
Drava 2-3	Orahovica	18,93	1,89	13,48	0,80	18,93	1,89	13,48	0,80
Drava 2-3	Donji Miholjac	33,45	3,35	23,82	1,42	23,82	1,42	23,82	1,42
Drava 2-3	Slatina	48,41	4,84	34,47	2,05	48,41	4,84	10,89	1,45
Drava 2-3	Mursko Središće	22,35	2,24	15,92	0,95	22,35	2,24	15,92	0,95
Drava 2-3	Beli Manastir	35,17	3,52	25,04	1,49	25,04	1,49	25,04	1,49
Drava 2-3	Belišće	38,55	3,86	27,45	1,63	27,45	1,63	8,67	1,16
Drava 2-3	Valpovo	40,76	4,08	29,02	1,73	29,02	1,73	9,17	1,22
Drava 2-3	Našice	57,58	5,76	41,00	2,44	12,96	1,73	12,96	1,73
Drava 2-3	Virovitica	76,83	7,68	54,70	3,26	54,70	3,26	17,29	2,30
Drava 2-3	Koprivnica	110,38	11,04	78,59	4,68	24,84	3,31	24,84	3,31
Drava 2-3	Đurđevac	29,44	2,94	20,96	1,25	6,63	0,88	6,63	0,88
Drava 2-3 ukupno		512	51	364	22	294	24	169	17
Drava 3-	Osijek	390,93	39,09	278,34	16,58	390,93	39,09	58,64	5,86
Ukupno		1.371	137	976	58	1.031	94	385	38

Bez – stanje kad ne bi bilo pročišćavanja

2.° – stanje kad bi svi uređaji bili 2. stupnja

Trenutno – trenutno stanje, zaključno sa 2017. godinom

Budućnost – stanje nakon usklađivanja s Pravilnikom (2013)

Tablica 11: Maseni protok dušika i fosfora rijekom Dravom

Oznaka	N (mg/L)		P (mg/L)		Protok (m ³ /s)		N (t/god)	P (t/god)
	sredn. vr.	stand. dev.	sredn. vr.	stand. dev.	sredn. vr.	stand. dev.		
Drava 1	1,130	0,292	0,070	0,050	262	103	9.249	583
Drava 2	1,111	0,258	0,060	0,030	375	144	13.137	726
Drava 3	1,389	0,519	0,094	0,044	629	166	27.961	1.981

4.4 Gradovi RH koji ispuštaju svoje otpadne vode u rijeku Dunav

Podatci o mjestu ispuštanja otpadnih voda gradova RH u rijeku Dunav, ukupan broj stanovnika gradova i broj onih koji su spojeni na kanalizaciju te trenutni i budući stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda nalaze se u Tablici 12. Vinkovci su svrstani u tablicu gradova koji ispuštaju svoje otpadne vode u Dunav zato što ih ispušta u rijeku Bosut koja se u Srbiji ulijeva u Savu pa u Dunav. Nisu uvršteni u rijeku Savu jer u hrvatskom dijelu rijeke Save ne pridonose ukupnom onečišćenju rijeke. Iz tablice je vidljivo kako 1 grad trenutno nema izgrađene uređaje za pročišćavanje otpadne vode dok su 2 uređaja 2. stupnja pročišćavanja. Nakon

usklađivanja s Pravilnikom (2013) bit će 1 uređaj 2. stupnja i 2 uređaja 3. stupnja pročišćavanja.

Mase dušika i fosfora koje gradovi godišnje ispuštaju u rijeku Dunav, ovisno o pročišćavanju otpadne vode, prikazani su u Tablici 13. U Dunav najviše dušika i fosfora ispušta Vukovar. Iako nije grad s najviše stanovnika na području rijeke Dunav, Vukovar za razliku od Vinkovaca nema izgrađen uređaj za pročišćavanje otpadnih voda. Ukupno u rijeku Dunav gradovi ispuštaju 208 tona dušika i 16 tona fosfora godišnje. Kada ne bi bili izgrađeni uređaji za pročišćavanje otpadnih voda gradovi bi u rijeku Dunav gradovi ispuštali 251 tonu dušika i 25 tona fosfora godišnje. To je 43 tone dušika i 9 tona fosfora više nego što trenutno ispuštaju. Nakon usklađivanja sa Pravilnikom (2013) u rijeku Dunav gradovi bi trebali ispuštati 68 tona dušika i 8 tona fosfora godišnje. To je 140 tona dušika i 8 tona fosfora manje nego što trenutno ispuštaju. Razlika između onečišćenja koje bi gradovi uzrokovali kada bi svi uređaji bili 2. stupnja i trenutnog onečišćenja je u gradu Vukovaru koji jedini nema izgrađen uređaj za pročišćavanje otpadnih voda.

Tablica 12: Gradovi koji ispuštaju otpadne vode u rijeku Dunav i broj ukupnog i priključenog stanovništva te stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda

Rijeka	Grad	Broj stan.	Broj priklj. stan.	St. pročišćavanja trenutni	St. pročišćavanja budući
Dunav	Ilok	6.767	6.495	2	2
Dunav	Vukovar	27.683	27.508	bez	3
Dunav	Vinkovci	35.312	34.730	2	3

Trenutni – trenutno stanje, zaključno sa 2017. godinom

Budući – stanje nakon usklađivanja s Pravilnikom (2013)

Tablica 13: Mase dušika i fosfora koje gradovi godišnje ispuštaju u rijeku Dunav ovisno o pročišćavanju otpadne vode

Rijeka	Grad	Dušik bez (t/god)	Fosfor bez (t/god)	Dušik 2. ° (t/god)	Fosfor 2. ° (t/god)	Dušik trenutno (t/god)	Fosfor trenutno (t/god)	Dušik budućnost (t/god)	Fosfor budućnost (t/god)
Dunav	Ilok	23,71	2,37	16,88	1,01	16,88	1,01	16,88	1,01
Dunav	Vukovar	100,40	10,04	71,49	4,26	100,40	10,04	22,59	3,01
Dunav	Vinkovci	126,76	12,68	90,26	5,37	90,26	5,37	28,52	3,80
Ukupno		251	25	179	11	208	16	68	8

Bez – stanje kad ne bi bilo pročišćavanja

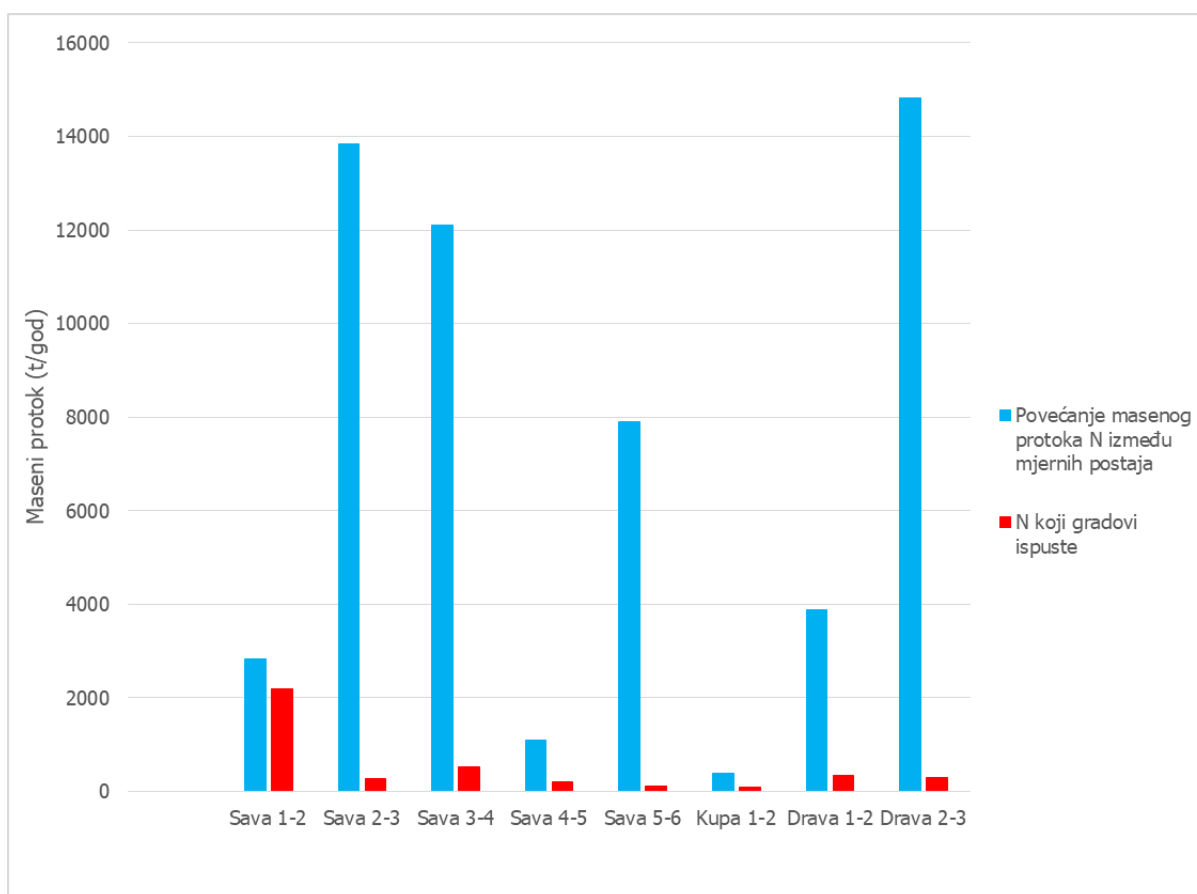
2.° – stanje kad bi svi uređaji bili 2. stupnja

Trenutno – trenutno stanje, zaključno sa 2017. godinom

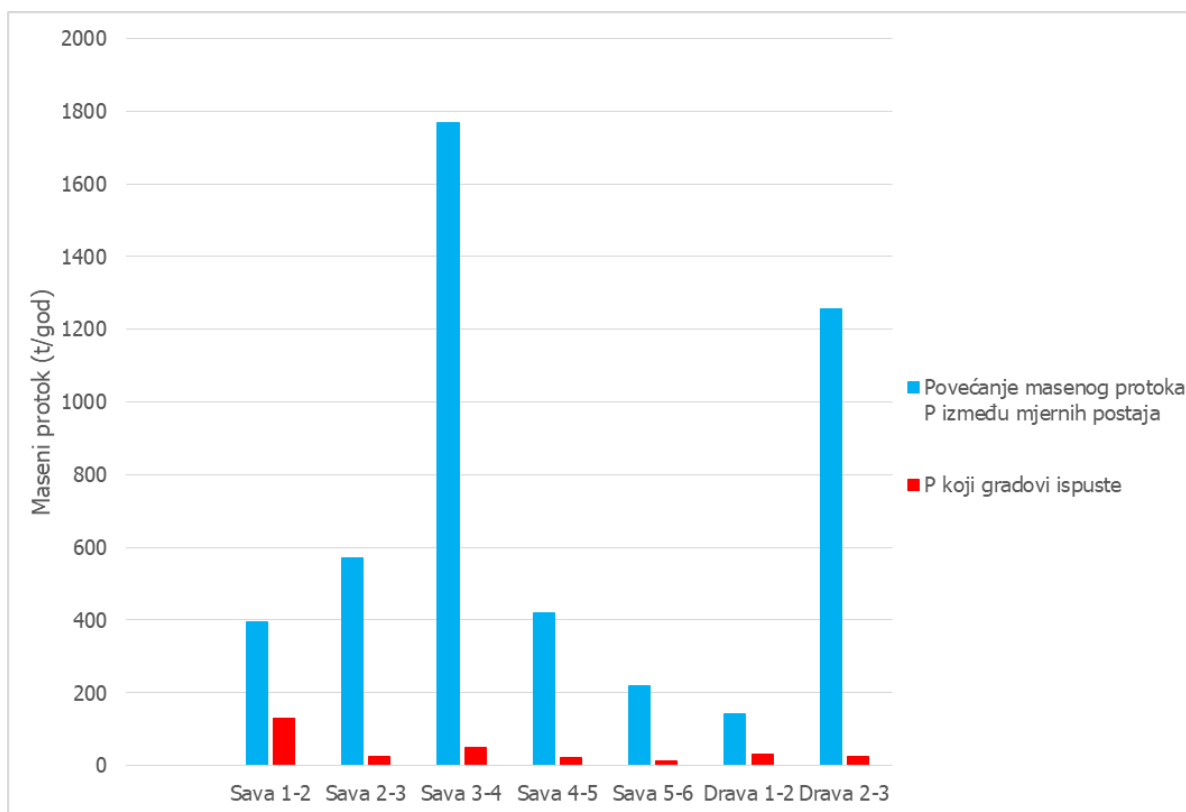
Budućnost – stanje nakon usklađivanja s Pravilnikom (2013)

4.5 Udio gradova u onečišćenju rijeka dušikom i fosforom

Na Slici 3 je iz prikaza izuzeto mjereno područje Kupa 1-2 zbog smanjenja masenog protoka fosfora između mjerne postaje Kupa 1 i mjerne postaje Kupa 2 što u teoriji nije moguće. Najveći udio gradova u onečišćenju dušikom je na području između mjernih postaja Sava 1 i 2 i čini 77%, dok većina gradova ima udio u zagađenju do 10% (Slika 2). Najveći udio gradova u onečišćenju fosforom je na području između mjernih postaja Sava 1 i 2 i čini 33%, dok većina gradova ima udio u zagađenju do 6% (Slika 3). Iz toga se može zaključiti da je onečišćenje koje uzrokuju otpadne vode gradova relativno malo s obzirom na druge uzroke onečišćenja. Veliki porast masenog protoka dušika je između mjernih postaja Sava 2 i 3, Sava 3 i 4, Sava 5 i 6 te Drava 2 i 3, a kojih nisu uzrok otpadne vode gradova. Velik porast masenog protoka fosfora je između mjernih postaja Sava 3 i 4 te Drava 2 i 3.



Slika 2: Povećanje masenog protoka dušika između mjernih postaja i maseni protok dušika koji gradovi ispuste u rijeke između mjernih postaja



Slika 3: Povećanje masenog protoka fosfora između mjernih postaja i maseni protok fosfora koji gradovi ispuste u rijeke između mjernih postaja

Između mjernih postaja Sava 2 i 3 u Savu se ulijeva Kupa koja donosi onečišćenje s područja Karlovačke županije. Između mjernih postaja Sava 3 i 4 osim naglog povećanja masenog protoka dušika, naglo se povećava i maseni protok fosfora. Između te dvije mjerne postaje onečišćenje je s područja Bjelovarsko-bilogorske, Požeško-slavonske i dijela Brodsko-posavske županije, osim toga rijeke Una (u nju se ulijeva Sena) i Vrbas donose onečišćenje iz dijela Bosne i Hercegovine. U područje Save 5 i 6 spada drugi dio Brodsko-posavske županije te se ulijeva rijeka Ukrina iz malog dijela Bosne i Hercegovine. U područje Drave 2-3 spada dio Koprivničko-križevačke županije i Virovitičko-podravska županija te se ulijevaju manje rječice iz Mađarske. Drugi uzroci onečišćenja koji doprinose porastu masenog protoka dušika i fosfora mogli bi biti poljoprivreda, industrije, rijeke koje se ulijevaju iz susjednih država te prirodni izvori. Prirodni izvori su dušik i fosfor iz tla, a koji su posljedica razgradnje uginulih biljaka i životinja. Pošto se industrije spajaju na uređaje za pročišćavanje od gradova njihovo onečišćenje je trenutno značajno jer je većina gradova bez uređaja za pročišćavanje, a oni koji su 2. stupnja pročišćavanja ionako uklanjaju male količine dušika i fosfora. Kada se svi uređaji za pročišćavanje otpadnih voda usklade s Pravilnikom (2013) većina uređaja će biti 3.

stupnja pročišćavanja pa će se i onečišćenje koje uzrokuju industrije smanjiti. Još treba procijeniti ostale moguće izvore onečišćenja poput poljoprivrede i rijeka iz susjednih država.

4.6 Ukupne mase dušika i fosfora koje godišnje ispuštaju gradovi RH u rijeke crnomorskog sliva

Ukupni maseni protok dušika i fosfora koji uzrokuju gradovi RH u rijekama crnomorskog sliva prikazan je u Tablici 14. Najviše dušika i fosfora gradovi RH ispuste u rijeku Savu u koju ujedno svoje otpadne vode ulijeva najviše gradova (vidljivo u Tablici 6). Ukupno u rijeke crnomorskog sliva gradovi RH ispuste 5.204 tona dušika i 411 tona fosfora godišnje. Da nema uređaja za pročišćavanje otpadnih voda to onečišćenje bi iznosilo 7.154 tona dušika i 715 tona fosfora godišnje. To je 1.950 tona dušika i 304 tone fosfora više nego što je trenutno onečišćenje. Nakon usklađivanja sa Pravilnikom (2013) gradovi RH će u crnomorski sliv ispuštati 1.664 tone dušika i 175 tona fosfora godišnje. To je 3.540 tona dušika i 236 tone fosfora manje nego što je trenutno onečišćenje koje uzrokuju. To je smanjenje onečišćenja za 68% za dušik i 57,4% za fosfor. Treba uzeti u obzir da je za 3. stupanj pročišćavanja računato stanje kada bi uređaji pročišćavali vodu samo do zakonski određene granice dok će u stvarnosti ta ispuštanja dušika i fosfora biti još manja. Onečišćenje koje bi uzrokovali gradovi kada bi svi uređaji bili 2. stupnja je manje od onečišćenja koje uzrokuju trenutno zbog činjenice da većina gradova trenutno nema izgrađen uređaj za pročišćavanje otpadnih voda.

Tablica 14: Maseni protok dušika i fosfora koji uzrokuju gradovi RH u rijekama crnomorskog sliva

Rijeka	Dušik bez (t/god)	Fosfor bez (t/god)	Dušik 2. ° (t/god)	Fosfor 2. ° (t/god)	Dušik trenutno (t/god)	Fosfor trenutno (t/god)	Dušik budućnost (t/god)	Fosfor budućnost (t/god)
Sava	5.089	509	3.624	216	3.748	277	1.066	113
Drava	1.371	137	976	58	1.031	94	385	38
Kupa	442	44	315	19	217	24	145	16
Dunav	251	25	179	11	208	16	68	8
Ukupno	7.154	715	5.093	303	5.204	411	1.664	175

Bez – stanje kad ne bi bilo pročišćavanja

2.° – stanje kad bi svi uređaji bili 2. stupnja

Trenutno – trenutno stanje, zaključno sa 2017. godinom

Budućnost – stanje nakon usklađivanja s Pravilnikom (2013)

Uspoređujući brojeve iz Tablica 8 i 11, gdje imamo podatke o masenom protoku dušika i fosfora pri kraju rijeke Drave i hrvatskog dijela rijeke Save, i brojeve iz Tablice 14 može se vidjeti da bi čak i bez pročišćavanja otpadnih voda gradova onečišćenje koje bi uzrokovali bilo maksimalno 13% ukupnog onečišćenja rijeka dušikom i fosforom.

Iz navedenog se da zaključiti kako je onečišćenje koje uzrokuju gradovi relativno malo, no usklađivanjem uređaja za pročišćavanje otpadnih voda s Pravilnikom (2013) smanjit će se i onečišćenja uzrokovana industrijom. S obzirom na desetke tisuća tona dušika i tisuće tona fosfora koje godišnje kolaju rijekama teško je moguće da je za sve odgovorna industrija te bi se trebali razmotriti i procijeniti ostali izvori onečišćenja poput poljoprivrede te rijeka iz susjednih država. Naravno ne treba zanemariti niti činjenicu da je dio onečišćenja prirodnog porijekla od razgradnje biljaka i životinja. Ovim radom je obuhvaćeno 1.967.422 stanovnika od ukupno 2.872.954 stanovnika koji žive na području crnomorskog sliva Republike Hrvatske. Razliku između ta dva broja čine stanovnici koji nisu priključeni na kanalizacijski sustav te oni koji žive u gradovima s manje od 5.000 stanovnika.

5. Zaključak

Nakon usklađivanja uređaja za pročišćavanje otpadnih voda sa Pravilnikom (2013) onečišćenje koje uzrokuju gradovi bi se smanjilo za 68% za dušik i za 57,4% za fosfor. Usporedbom onečišćenja koje uzrokuju gradovi sa stvarnim masenim protocima dušika i fosfora koje kolaju rijekama vidljivo je da bi onečišćenje gradova čak i kad ne bi imali izgrađene uređaje za pročišćavanje otpadnih voda činilo maksimalno 13% ukupnog onečišćenja. Pošto će se usklađivanjem s Pravilnikom (2013) ukloniti i onečišćenja uzrokovana industrijom s obzirom na desetke tisuća tona dušika i tisuće tona fosfora koje godišnje kolaju rijekama potrebno je još razmotriti i procijeniti ostale izvore onečišćenja poput poljoprivrede te rijeka iz susjednih država.

6. Popis literature

Državni zavod za statistiku (2013a), Stanovništvo prema starosti i spolu po naseljima
<https://www.dzs.hr/Hrv/censuses/census2011/results/htm/H01_01_01/H01_01_01.html>

Pristupljeno 22. kolovoza 2018.

Državni zavod za statistiku (2013b), Nastanjeni stanovi prema pomoćnim prostorijama i instalacijama

<https://www.dzs.hr/Hrv/censuses/census2011/results/htm/h03_01_04/H03_01_04.html>

Pristupljeno 22. kolovoza 2018.

Gordan Papac (2014), Rijeke crnomorskog sliva, Dinarsko gorje
<<https://www.dinarskogorje.com/rijeke-crnorskog-sliva-slijeva.html>>

Pristupljeno 3. rujna 2018.

Henze M., Comeau Y. (2008) Wastewater Characterization, Biological Wastewater Treatment, 1. izdanje, str. 33 – 52

Henze M., van Loosdrecht M., Ekama G., Brdjanovic D. (2008) Biological Wastewater Treatment, 1. izdanje

Hrvatski sabor (2008) Strategija upravljanja vodama, Narodne novine 91 (NN 91/2008)

Matošić M. (2018) Membranski bioreaktori u zaštiti okoliša, Interna skripta PBF

Murray J. W., Yakushev E. (2006) The suboxic transition zone in the Black sea, Past and Present Water Column Anoxia, str. 105 – 138

Odluka o određivanju osjetljivih područja (2010), Narodne novine 91 (NN 81/2010)

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (2013), Narodne novine 80 (NN 80/2013)

Zakon o vodama (2009), Narodne novine 153 (NN 153/2009)

Zaitsev Y. P. (2006) Ecological consequences of anoxic events at the North-Western Black sea shelf, Past and Present Water Column Anoxia, str. 247 - 256

Izjava o izvornosti

Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Marta Aeman